第29卷　第12期
2015年12月
材　料　研　究　学　报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 12
December 2015

碳化物抑制剂对WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金微观组织及力学性能的影响*

王文广[1,2]　张贺佳[3]　王全兆[2]　马宗义[2]　陈礼清[3]

1. 辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
3. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室 沈阳 110819

摘 要 采用高能球磨和真空热压烧结相结合的方法制备了WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金, 并利用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)等性能测试手段研究了Cr_3C_2、VC、TaC和NbC的添加对超细晶硬质合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: 经过球料比10∶1及转速为350 r/min行星式高能球磨处理30 h后, WC粉末的粒径由0.6 μm减小到0.2 μm以下; 经过1410℃真空热压烧结1 h后, XRD检测未发现新的反应物生成。添加0.45% Cr_3C_2、0.3 % VC、0.5 % TaC或NbC的硬质合金中有少量异常长大的WC晶粒, 断口表面疏松且平坦, 分析表明较大的WC晶粒在应力集中的作用下发生解理破坏, 并成为材料断裂的裂纹源。当抑制剂Cr_3C_2和VC的含量再增加0.1%后, WC晶粒可以控制在0.5 μm以下, 断口表面致密成台阶状, 抗弯强度可提高20%; TaC和NbC对抑制WC晶粒生长的作用并不显著, 但添加NbC对提高硬质合金致密度的效果最显著。

关键词 金属材料, 粉末冶金, 超细晶硬质合金, 微观结构, 力学性能, 抑制剂

分类号 TG146　　　文章编号　1005-3093(2015)12-0881-08

Effects of Carbide Inhibitor on Microstructures and Mechanical Properties of Ultrafine Grained Carbide Cement WC-2.5TiC-10Co

WANG Wenguang[1,2**]　ZHANG Hejia[3]　WANG Quanzhao[2]　MA Zongyi[2]　CHEN Liqing[3]

1. School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

3. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China

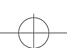
*Supported by the Major Special Project, Ministry of Industry and Information Technology of China No. 2012ZX04003061.

Manuscript received January 15, 2015; in revised form October10, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024) 83970059, E-mail: wgwang@imr.ac.cn

ABSTRACT By using high energy ball-milling and vacuum hot-pressed sintering techniques, ultrafine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co were prepared, and the effect of grain growth inhibitors Cr_3C_2, VC, TaC and NbC on microstructures and mechanical properties were studied by X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscope (FESEM) and mechanical performance test. The results indicates that the particle size of the WC powder can be reduced to less than 0.2 μm from 0.6 μm after 30 h of high energy ball-milling at a rotation speed of 350 r/min and ball/powder ratio of 10: 1. After vacuum hot-pressed sintering at 1410℃ for 1h, no new reactive product formed revealed by XRD. When 0.45 % Cr_3C_2, 0.3 % VC, 0.5 % TaC or NbC were added to the carbide cement, a small quantity of abnormally coarsened WC grains occurred, while the fractured surfaces display loose and smooth. Analyzing the fractured surfaces indicate that cleavage cracking in coarsened WC grains was caused by concentrated stress and become the source of materials fracture. When the contents of inhibitors Cr_3C_2 and VC were both more increased 0.1%, the grain size of WC can be reduced less than 0.5 μm. In such a case, the

* 中国工业与信息化部科技重大专项课题2012ZX04003061资助项目。
2015年1月15日收到初稿; 2015年10月10日收到修改稿。
本文联系人: 王文广, 教授



fractured surfaces are intimate and step-like, while the bending strength can be increased by 20%. Inhibitors TaC and NbC have not pronounced effect on the preventing the WC grain growth, while the addition of NbC is most effective in improving the relative density of the carbide cement.

KEY WORDS metallic materials, powder metallurgy, ultrafine grained carbide cement, microstructure, mechanical properties, inhibitor

硬质合金是由高硬度难熔金属碳化物颗粒(如WC)和韧性较好的金属(如Co)为粘结相通过高温烧结而成的一种金属陶瓷材料, 具有高硬度、高强度、耐腐蚀、耐磨损和热膨胀系数小等优良特性, 被广泛应用于金属加工、精密器件、牙医工具以及耐磨材料等领域中[1-7]。随着科学技术的进步, 机械加工对刀具的要求越来越高, 传统硬质合金已不能满足日益严格的性能要求。因此, 新型超细晶硬质合金材料的研制与开发已逐渐成为材料科学与工程领域的研究热点。研究表明, 当硬质合金中WC晶粒尺寸减小到超细范围(<0.6 μm)时, 随着晶粒尺寸的减小, 材料的强度和韧性同时增加, 且硬度也显著提高, 是理想的精加工刀具材料[1, 8-11]。

目前, 硬质合金刀具仍然在金属切削领域占有重要地位, 但是在切削过程中容易发生粘刀和月牙洼磨损等问题[10-13]。近来的研究表明, 通过在传统硬质合金W-C-Co体系中导入TiC、ZrC、TaC和NbC等碳化物[2, 14-20](下文以MC表示WC以外的碳化物), 不仅可以有效提高刀具的抗氧化能力, 还可以提高合金刀具抗月牙洼磨损和抗刀屑瘤的能力, 是改变硬质合金性能的一种重要方式, 特别适用于钢材的高速切削。

成本也是影响刀具材料工业化应用的一个重要因素, 因此, 目前的硬质合金中常见的添加碳化物为价格较为低廉的TiC。Xiong等[2]研究了WC-5TiC-10Co硬质合金切削AISI H13钢的磨损性能, 认为优异机械加工性能归因于硬质合金超细的晶粒、较高的硬度和较低高温软化性能。Lee等[20]制备了不同TiC含量的WC-TiC-10Co硬质合金, 通过考察WC/TiC的晶粒尺寸比探讨了微观组织和力学性能间的内在联系。此外, Weidow等[16]在WC-Co硬质合金中分别添加了TiC、ZrC、NbC和TaC, 并采用粉末冶金工艺制备了WC-MC-Co三元体系的硬质合金, 研究了元素在WC-MC-Co三元体系中的相界偏析问题。众所周知, 不同碳化物在硬质合金中的作用是不同的, 切削加工领域急需具有高强度、良好红硬性和耐磨性等特性的新型硬质合金材料, 但是仅在WC-Co硬质合金中导入一种碳化物很难满足对刀具材料的多重要求, 特别是添加TiC等第二硬质相后晶粒长大的抑制问题等有必要开展深入的研究[20-22]。

本文采用高能球磨和真空热压工艺制备了WC-2.5TiC-10Co硬质合金, 研究了高能球磨工艺对WC-2.5TiC-10Co复合粉末粒径的影响; 通过调节Cr_3C_2、VC、TaC和NbC等的含量研究了碳化物对硬质合金的微观组织、力学性能和破坏机制的影响, 并探讨了碳化物对WC晶粒异常长大的抑制作用。

1 实验方法

本文中所使用的原材料主要为WC、TiC和Co粉末, 其颗粒直径分别约为0.6 μm、0.5 μm和0.3 μm, 晶粒抑制剂Cr_3C_2、VC、TaC和NbC为纳米粉末。

首先, 按照表1所列成分比例称取WC等粉末加入到硬质合金罐中, 按照硬质合金粉末总重量的40%和2%称取无水酒精和液体石蜡作为分散介质, 球料比选为10∶1。球磨处理采用行星式球磨机, 转速为350 r/min, 球磨时间为30 h。由于高能球磨过程中会产生巨大的热量, 为避免温度过高设定球磨环境温度为-10℃。

经过干燥处理后, 球磨后的复合粉末倒入内径为50 mm的石墨模具中, 冷压后再把模具放入真空热压炉中, 抽真空至1.0×10^{-2} Pa后升温, 升温速率10℃ /min。采用的热压温度为1410℃, 压力为20 MPa, 并保温保压1 h, 随后炉冷。

表1 硬质合金的成分(质量分数, %)

Table 1 The composition of hard alloy (%, mass fraction)

Sample	WC	TiC	Co	TaC	NbC	Cr_3C_2	VC
1	bal.	2.5	10	0.5	-	0.45	0.3
2	bal.	2.5	10	0.5	-	0.55	0.4
3	bal.	2.5	10	-	0.5	0.45	0.3
4	bal.	2.5	10	-	0.5	0.55	0.4

硬度检测使用的是KB3000BVRZ-SA万能硬度计; 抗弯强度的试样尺寸为4.5 mm×4.5 mm×40 mm, 跨距为30 mm, 加载速度为1 mm/min, 检测设备为Instron 1343液压伺服万能材料实验机。为确认硬质合金的物相组成, 利用XD-5A型X射线衍射仪(Cu靶)对试样中的物相进行了分析; 利用Supra 35场发射扫描电镜(FESEM)对硬质合金的微观组织进行了表征。

2 结果和分析

2.1 球磨工艺参数对复合粉末形貌的影响

图1a为原始复合粉末形貌, 可以观察到原始粉末中含有少量粒径大于0.6 μm的WC颗粒。由于硬质合金的制备温度较高, 不可避免材料制备过程中晶粒的长大, 为了获得粒径小于0.6 μm的硬质合金, 减小原材料粉末粒径是一个有效的手段。采用高能球磨法对WC-2.5TiC-10Co进行了处理。经过15 h球磨处理后, 仍然残留少量粒径约为1 μm的颗粒, 如图1b所示; 延长球磨时间至30 h后, 复合粉末粒径减小到0.5 μm以下且粒径比较均匀, 如图1c所示。

考虑到球磨对TiC和WC颗粒的粉碎效果可能存在差异, 利用FESEM进一步深入分析了球磨工艺对TiC和WC粉末粒径的影响, 如图2所示。研究表明, 大部分粉末的粒径约为0.2 μm, 其能谱(EDS)分析中几乎没有Ti元素的特征峰(图2b), 其主要成分为WC和Co; 但也可以发现少量粒径约为0.3~0.4 μm的颗粒, 其EDS谱中展现了明显的Ti元素特征峰, 如图2c。说明经过30 h球磨后, TiC粉末的粒径(0.3~0.4 μm)略大于WC粉末的粒径(0.2 μm), 这可能是由于TiC和WC粉末的耐磨、冲击韧性等特性差异造成的。

2.2 硬质合金的性能及微观组织

在真空热压工艺相同的条件下, WC-2.5TiC-

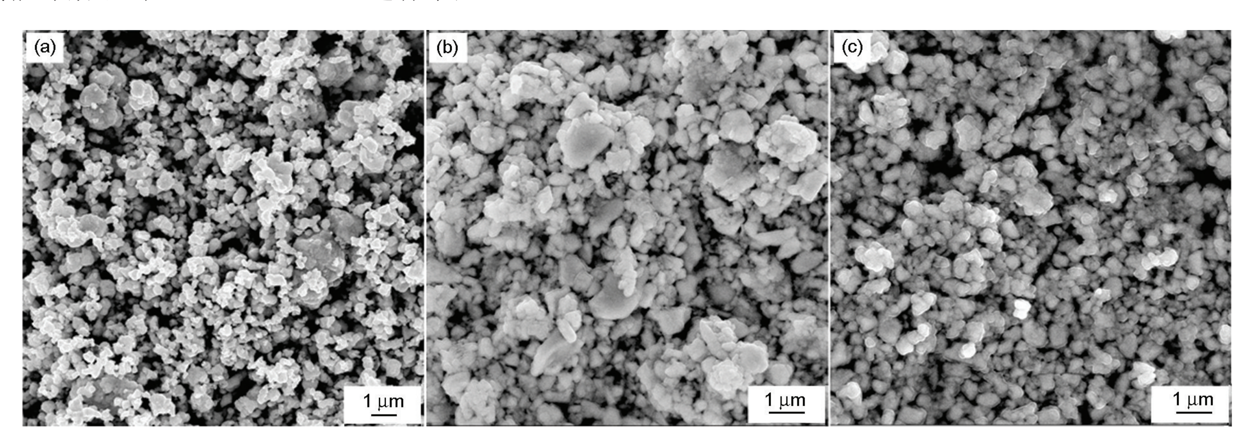


图1 WC-2.5TiC-10Co复合粉末的SEM照片

Fig.1 SEM image showing the morphologies of initially blended and ball-milled powder of WC-2.5TiC-10Co, (a) initial blended; (b) ball-milled for 15 h; (c) ball-milled for 30 h

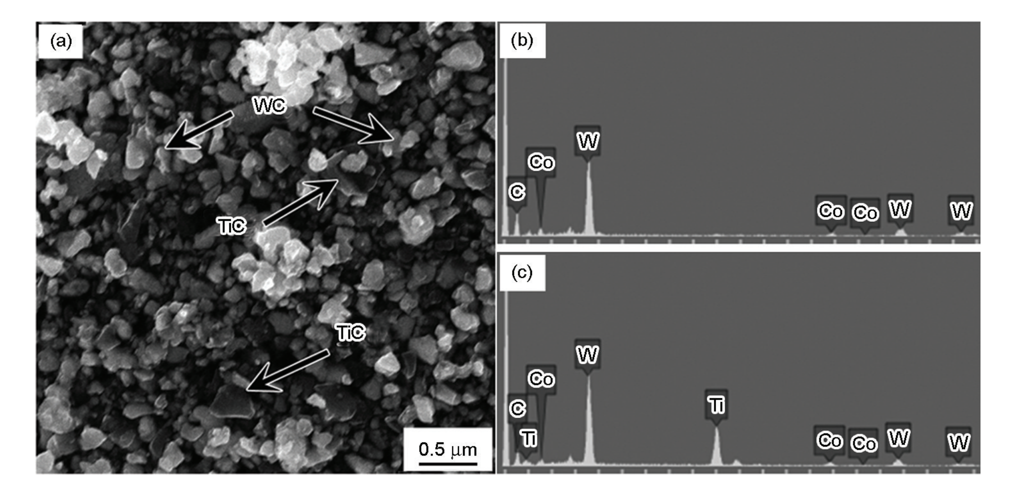


图2 球磨30 h后, WC-2.5TiC-10Co复合粉末的(a) FESEM像及其(b) WC-Co、(c) WC-TiC-Co的EDS图谱

Fig.2 (a) FESEM image of WC-2.5TiC-10Co composite powder, and the EDS patterns of (b) WC-Co and (c) WC-TiC-Co after ball-milling for 30 h

10Co的密度和力学性能展现了较大的差异。表2为WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的实测密度及其致密度(实测密度与理论密度的比值)。随着微量Cr_3C_2和VC的添加,相应地与试样1和3相比较,试样2和4的密度和致密度都明显增加,说明作为晶粒生长抑制剂的Cr_3C_2和VC添加有利于提高硬质合金的密度和致密度;对比试样1和3、试样2和4,在其它组分元素不变的条件下,含有NbC硬质合金的密度和致密度均高于含有TaC的硬质合金。我们知道,在粉末冶金过程中适度产生少量的液相有利于提高材料的热压成形和致密度,由于少量的液相可以改善粉末的塑性变形性能并填充空隙。1410℃的烧结温度略低于Co的熔点(1495℃),而这时硬质合金中的Co粘结剂可以被认为是一种理想溶液,Cr_3C_2和VC等碳化物的添加会降低Co溶液的液相线温度[23];而在高温烧结的初期阶段,Co溶液中Cr_3C_2和VC等碳化物的浓度分布并不均匀,在局部溶质浓度较高的区域可能有少量的固-液相平衡区域产生,因此,添加微量的Cr_3C_2和VC提高了硬质合金的密度和致密度。当Co溶液中含有同等浓度的TaC和NbC时,根据上述机理,进一步增加NbC的含量也会导致Co溶液中液相比例的增加,进而产生较多固-液相平衡区域,故添加NbC的硬质合金密度和致密度较高。

表2 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的实测密度及其致密度

Table 2 The measured and relative densities of extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co

Sample	Measured density (g/cm^3)	Relative densities (%)
1	13.577	98.93
2	13.584	99.37
3	13.610	99.50
4	13.612	99.91

图3为WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的HRA硬度和弯曲强度。对比表1的硬质合金成分可知,当Cr_3C_2的含量由0.45%增加到0.55%、VC的含量由0.3%增加到0.4%后,虽然硬质合金的硬度增加并不明显,但是抗弯强度的提高非常显著。此外,通过比对试样1和3、试样2和4,可以发现当其它组分元素的含量相同时添加TaC的硬质合金的力学性能略高于添加NbC硬质合金的力学性能。

图4为试样1-4的X射线衍射图谱,仅可以观察到WC、TiC和Co的衍射峰。虽然Lee等[20]在WC-20TiC-10Co体系中观察到少量的(W, Ti)C生成,但本研究中没有发现(W, Ti)C等反应物的生成,这是

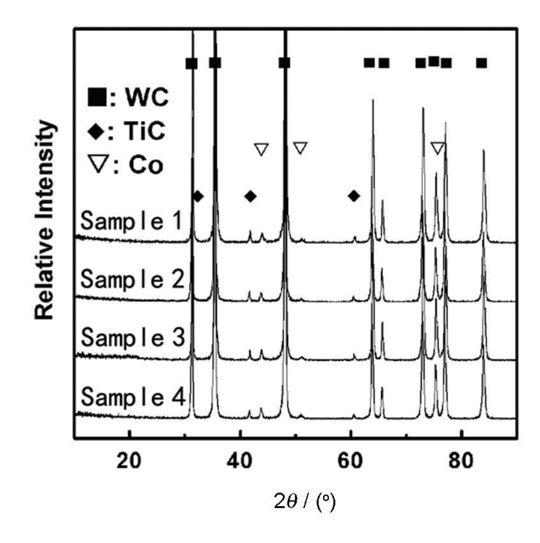
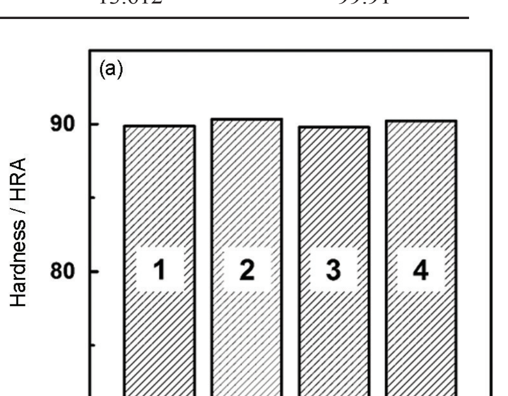


图4 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的X射线衍射图谱

Fig.4 XRD spectrum of extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co



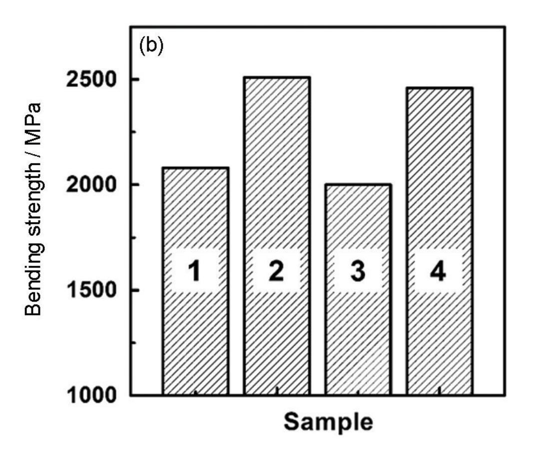


图3 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的性能

Fig.3 Mechanical properties of the extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co (a) HRA hardness; (b) bending strength

由TiC的含量较少导致的。

图5为WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的FE-SEM像。由于Ti的原子序数较小, 在背散射衍射像中TiC的衬度较暗。如图5所示, 黑色的TiC颗粒弥散分布在WC晶粒之间, 其晶粒尺寸小于0.5 μm。当Cr_3C_2 (0.45%)和VC (0.3%)的含量较低时, 可以看到少量异常长大的WC晶粒(大于0.6 μm), 如图5a和c所示。前人的研究表明[24-27], WC硬质合金中晶粒抑制效果高低的排列顺序为VC>Cr_3C_2>NbC>TaC>TiC>ZrC。虽然硬质合金中含有2.5%TiC和0.5 %的TaC或NbC, 但是TiC、TaC和NbC对WC晶粒生长的抑制作用较弱, 较低的Cr_3C_2和VC添加量不足以完全抑制WC晶粒在热压烧结过程中的异常长大。此外, 对比球磨后的复合粉末形貌(图2)和烧结后硬质合金的SEM像(图5), 可以看出TiC并未发生长大。

根据图3b可知, 当Cr_3C_2和VC的添加量分别增加到0.55 %和0.4 %后, WC-2.5TiC-10Co硬质合金的抗弯强度增加了约20%。与材料的抗弯强度相对应, 硬质合金的断口展现了截然不同的形貌, 如图6所示。图6a和c分别为试样1和3断口的低倍SEM照片, 断口平坦且表面粗糙、疏松, 并可观察到大量与断面形成一定夹角的微裂纹, 说明断口是由大量的微裂纹相互连接而形成的。图6b和d分别为试样2和4的断口的低倍SEM照片, 断口成台阶状且表面干净、致密, 无微裂纹形成。显然, 与平坦的断口相比较, 台阶状的断口能吸收更多的能量, 因而试样2和4展现了更高的强度。

利用FESEM观察到的断口精细形貌, 如图7所示。与图5中很容易观察到黑色TiC颗粒不同, 断口中几乎没有看到裸露的TiC颗粒, 这是因为破坏主要发生在Co粘结相, TiC颗粒被Co粘结相包覆, 因此很难观察到TiC颗粒。在试样1和试样3的断口上, 可以观察到粒径大于0.6 μm的WC晶粒, 并发生了解理断裂, 如图7a和c。

相关研究表明[28], 由于复合材料中增强相颗粒尺寸分布不均匀, 当材料承受载荷时会在大颗粒增强相处产生较大的应力集中, 导致较大的增强相颗

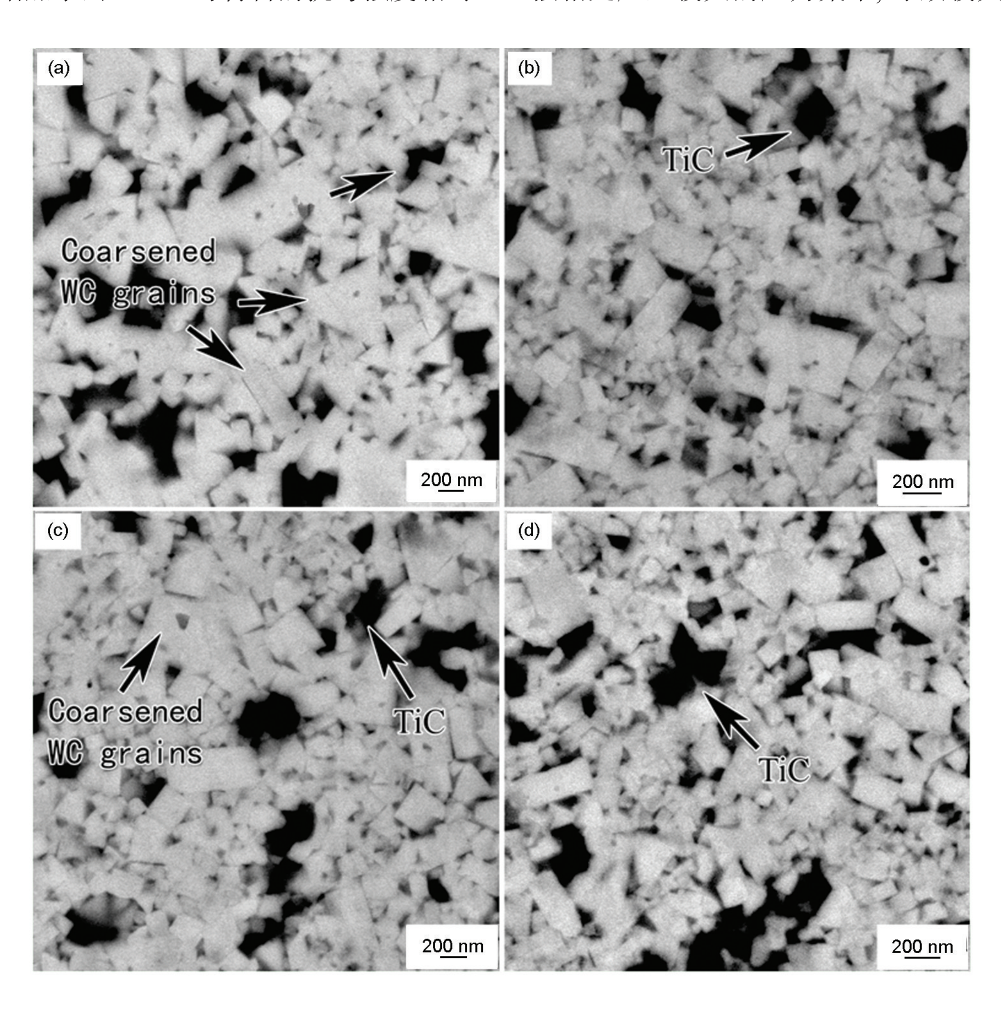
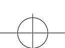


图5 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的FESEM像

Fig.5 FESEM images showing microstructures of extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co, (a) Sample No.1, (b) Sample No.2, (c) Sample No.3, (d) Sample No.4



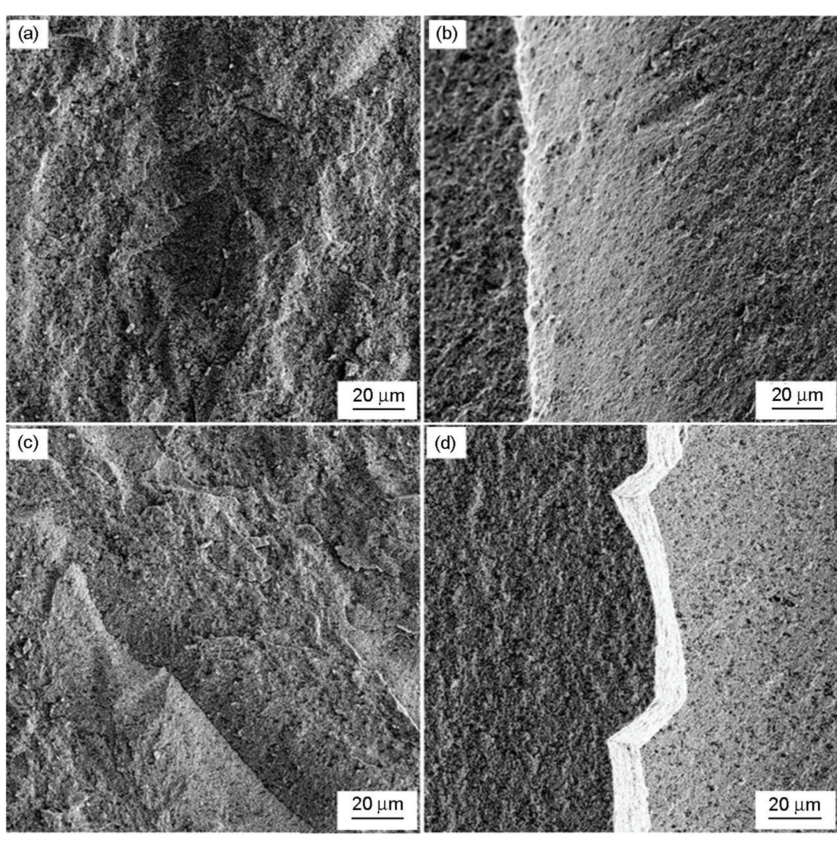


图6 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金的三点弯曲断口的低倍SEM像

Fig.6 SEM images showing the fractured surfaces of extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co after three-point bending test, (a) Sample No.1, (b) Sample No.2, (c) Sample No.3, (d) Sample No.4

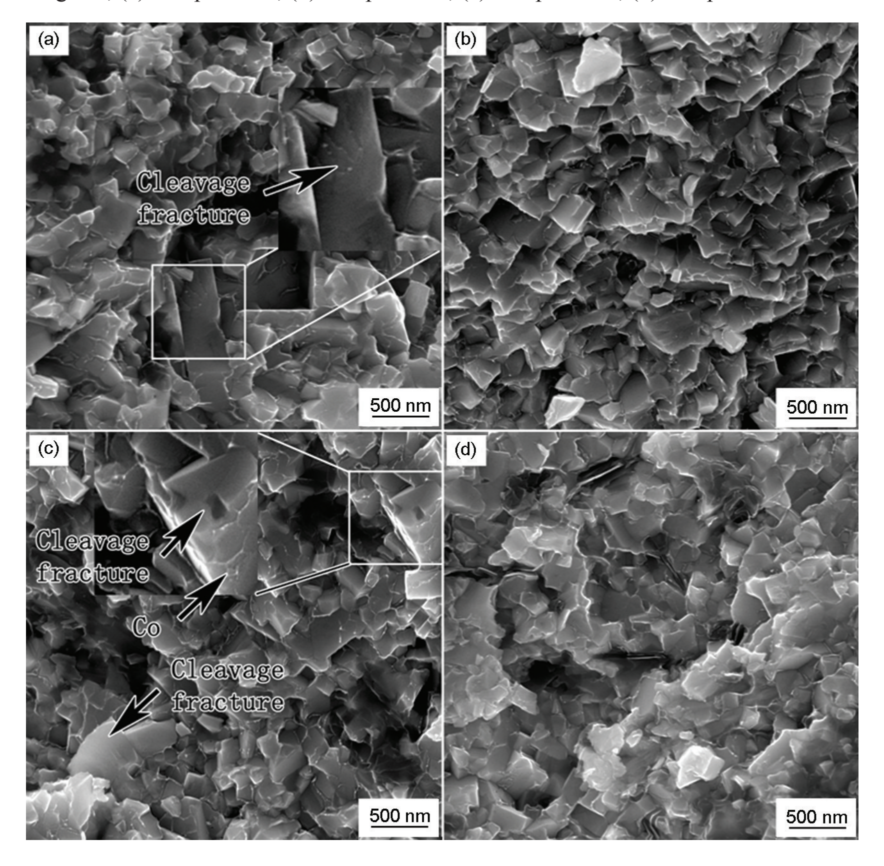
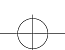


图7 WC-2.5TiC-10Co超细晶硬质合金三点弯曲断口的高倍FESEM像

Fig.7 FESEM images showing the fractured surfaces of extra-fine grained carbide cement WC-2.5TiC-10Co after three-point bending test, (a) Sample No.1, (b) Sample No.2, (c) Sample No.3, (d) Sample No.4



粒破坏或界面失效。而在试样1和3中, 存在许多粒径大于0.6 μm的WC颗粒。虽然这些粒径较大WC晶粒的数量较少, 但随机分布在硬质合金中。当硬质合金承受弯曲试验时, 大粒径的WC颗粒率先断裂进而形成裂纹源, 产生的微裂纹随机分布在硬质合金内部。硬质合金的断口是由许多微裂纹相互连接而成, 仍然有大量的微裂纹残留在材料内部, 因此试样1和3的断口表面显得粗糙且有许多与断口成一定角度的微裂纹。此外, WC属于脆性材料, 因此较大粒径WC颗粒的破坏表现出解理断裂的特征, 如图7a和c所示。

试样2和4中硬质相粒径的分布较小且均匀, 如图7b和d所示, 没有出现解理断裂的硬质相颗粒, 破坏主要是在Co粘结相中发生的, 这可以从硬质相表面残留有蛇形滑动花样的塑性粘结相破坏特征得到认证。材料的破坏机理与试样1和3截然不同, 微裂纹应该是在试样的拉伸侧表面附近生成, 并向试样内部扩展最终导致材料的破坏, 因此断口表面较为致密。需要指出, WC-2.5TiC-10Co硬质合金中硬质相与Co粘结相的界面结合强度良好, 几乎没有发生界面脱粘现象。

3 结　论

1. 经过球料比10: 1、转速350 r/min、30 h的行星式高能球磨处理后, WC粉末的粒径由0.6 μm可以减小到0.2 μm以下。

2. 经过1410 ℃、20 MPa、1 h的真空热压烧结后, WC-2.5TiC-10Co硬质合金的致密度可以达到98.9%以上, 少量增加Cr_3C_2和VC的含量可以提高硬质合金的致密度。

3. TaC和NbC对抑制WC晶粒生长的作用并不明显, 但是添加NbC对提高硬质合金致密度的效果最好, 添加0.5% NbC、0.55% Cr_3C_2和0.4% VC的WC-2.5Ti-10Co超细晶硬质合金的致密度可以达到99.91%。

4. 含有0.5% TaC或NbC的硬质合金中, 添加0.45% Cr_3C_2和0.3% VC晶粒抑制剂不能完全控制WC晶粒的异常长大, 断口表面疏松且平坦, 分析表明较大的WC晶粒在应力集中的作用下发生解理破坏, 并成为材料断裂的裂纹源; 添加抑制剂Cr_3C_2和VC至0.55 %和0.4%后, WC晶粒可以控制在0.5 μm以下, 断口表面致密并成台阶状, 裂纹沿着Co粘结相扩展并展现一定的塑性变形特征, 硬质合金的抗弯强度提高了20%。

参 考 文 献

1 G. S. Upadhyaya, Materials science of cemented carbides-an overview, Mater. Des., **22**(6), 483(2001)

2 Ji Xiong, Zhixing Guo, Mei Yang, Weicai Wan, Guangbiao Dong, Tool life and wear of WC-TiC-Co ultrafine cemented carbide during dry cutting of AISI H13 steel, Ceram. Int., **39**, 337(2013)

3 Dilek Duman, Hasan Gokce and Huseyin Cimenoglu, Synthesis, microstructure, and mechanical properties of WC-TiC-Co ceramic composites, J. Eur. Ceram. Soc., **32**, 1427(2012)

4 Jianxin Deng, Yousheng Li, Wenlong Song, Diffusion wear in dry cutting of Ti-6Al-4V with WC-Co carbide tools, Wear, **265**, 1776 (2008)

5 Shan Quan, Li Zulai, Jiang Yehua, Zhou Rong, Sui Yudong, Chen Zhihui, Effect of Co Addition on Microstructure of Matrix in Tungsten Carbide Surface Reinforced Composite, Chinese J. Mater. Res., **26**(5), 551(2012)

6 Lu Shanping, Guo Yi, The Effect of Brazing Parameters on The Properties of WC-Co/NiCrBSi Composite Coating, Chinese J. Mater. Res., **13**(2), 188(1999)

7 ZHANG Zhi, DENG Gang, HOU Xianneng, The application of WC-base hard alloy to rolling equipment, Powder Metall. Technol., **14**(3), 35(2004)
(张　智, 邓　钢, 侯先能, WC基硬质合金在轧钢机中的应用, 粉末冶金工业, **14**(3), 35(2004))

8 Nobom Gretta Hashe, Johannes H. Neethling, Pearl R. Berndt, Hans-Olof Andren, Susanne Norgren, A comparison of the microstructures of WC-VC-TiC-Co and WC-VC-Co cemented carbides, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **25**, 207(2007)

9 Berger S, Porat R, Rosen R., Nanocrystalline materials: a study of WC-based hard metals, Prog. Mater. Sci., **42**, 311(1997)

10 Victor G. Zavodinsky, Ab intio study of inhibitors influence on growth of WC crystallites in WC/Co hard alloys, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **31**, 263-265(2012)

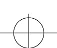
11 ZHANG Shouquan, Sintering behavior of ultra-fine grain cemented carbides with 0.2 μm sized grain, Mater. Sci. Eng. Powder Metall., **14**(4), 237(2009)
(张守全, 0.2微米级超细晶硬质合金的烧结行为, 粉末冶金材料科学与工程, **14**(4), 237(2009))

12 T. Kagnaya, C. Boher, L. Lambert, M. Lazard, T. Cutard, Microstructural analysis of wear micromechanisms of WC-6Co cutting tools during high speed dry machining, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **42**, 151(2014)

13 H. A. Abdel-Aal, M. Nouari, M. El Mansori, Tribo-energetic correlation of tool thermal properties to wear of WC-Co inserts in high speed dry machining of aeronautical grade titanium alloys, Wear, **266**, 432(2009)

14 Z. N. Farhat, Microstructural characterization of WC-TiC-Co cutting tools during high-speed machining of P20 mold steel, Mater. Charact., **51**, 117(2003)

15 ZHANG Chongcai, YANG Wei, Influence of TaC on the performance of high titanium submicron W-Ti-Co cemented carbide, Powder Metall. Technol., **32**(1), 14(2014)
(张崇才, 杨 伟, TaC对高钛亚微米钨钛钴硬质合金性能的影响, 粉末冶金技术, **32**(1), 14(2014))



16 Jonathan Weidow, Hans-Olof Andrén, Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **29**, 38(2011)

17 Shiwei Huang, Ji Xiong, Zhixing Guo, Weicai Wan, Limei Tang, Hua Zhong, Wei Zhou, Bitong Wang, Oxidation of WC-TiC-TaC-Co hard materials at relatively low temperature, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **48**, 134(2015)

18 M. Mmahmoodan, H. Allakbarzadeh, R. Gholamipour, Sintering of WC-10%Co nano powders containing TaC and VC grain growth inhibitors, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **21**, 1080(2011)

19 Farid Akhtar, Islam S. Humail, S.J. Askari, Jianjun Tian, Guo Shiju, Effect of WC particle size on the microstructure, mechanical properties and fracture behavior of WC-(W, Ti, Ta)C-6 wt%Co cemented carbides, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **25**, 405 (2007)

20 Kyong H. Lee, Seung I. Cha, Byung K. Kim, Soon H. Hong, Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC-TiC-Co cemented carbides, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **24**, 109(2006)

21 Byung-Kwon Yoon, Bo-Ah Lee, Suk-Joong L. Kang, Growth behavior of rounded (Ti, W)C and faceted WC grains in a Co matrix during liquid phase sintering, Acta Materialia, **53**, 4677(2005)

22 Nobom G. Hashe, Johannes H. Neethling, Hans-Olof Andren, Susanne Norgren, Pearl R. Berndt, The influence of sintering in nitrogen gas on the microstructure of a WC-VC-TiC-Co cemented carbide, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **26**, 404(2008)

23 FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang, HOU Wenhua, *Physical Chemistry*, 5th edition (Beijing, Higher Education Press, 2005) P.235
(傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 侯文华, 物理化学(上册), 第五版, (北京, 高等教育出版社, 2005) P.235)

24 T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC-Co compound, Sci. Technol. Adv. Mater., **1**, 97(2000)

25 S. Lay, S. Hamar-Thibault, A. Lackner, Location of VC in VC, Cr_3C_2 codoped WC—Co cermets by HREM and EELs, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **20**, 61(2002)

26 C. W. Morton, D. J. Wills, K. Stjernnberg, The temperature ranges of maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC alloy, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **23**, 287(2005)

27 A. Petersson, J. Agren, Sintering shrinkage of WC-Co materials with bimodal grain size distributions, Acta Mater., **53**, 1665(2005)

28 Guoqiang Li, Yi Zhao, SuSeng Pang, Analytical modeling of particle size and cluster effects on particulate-filled composite, Mater. Sci. Eng., **A271**, 43(1999)